

*polymerization
no CC double bond*

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-263637

(43)Date of publication of application : 07.10.1997

(51)Int.Cl.

C08G 75/30

C08J 5/22

H01M 6/18

H01M 8/02

H01M 10/40

(21)Application number : 08-331106

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.12.1996

(72)Inventor : NAMIKATA TAKASHI

IKEDA MASANORI

YAMAMOTO FUMIHIKO

(30)Priority

Priority number : 07326999

Priority date : 15.12.1995

Priority country : JP

08 11823

26.01.1996

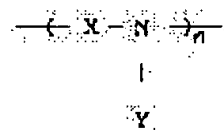
JP

(54) FUNCTIONAL POLYMER, SOLID POLYELECTROLYTE USING THE SAME AND CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a functional polymer having a specific structure in the molecule, high in ionic conductivity, excellent in processability, flexibility, mechanical strength and ionic transport number, thus useful as e.g. a solid polyelectrolyte.

SOLUTION: This functional polymer has a structure expressed by the formula [X is CO-CFZ-SO₂ or SO₂-CFZ-CO; Z is F or CF₃; Y is H, ammonium, an alkali (alkaline earth) metal, transition metal or rare earth element; (n) is a positive integer of ≥ 2]. The 2nd objective solid polyelectrolyte contains 10-100wt.% of this polymer, and the 3rd objective cell contains this solid polyelectrolyte connectedly sandwiched between



electrodes.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-263637

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 75/30	NTV		C 0 8 G 75/30	NTV
C 0 8 J 5/22	CER		C 0 8 J 5/22	CER
H 0 1 M 6/18			H 0 1 M 6/18	E
8/02			8/02	P
10/40			10/40	B
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-331106

(22) 出願日 平成8年(1996)12月11日

(31) 優先権主張番号 特願平7-326999

(32) 優先日 平7(1995)12月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-11823

(32) 優先日 平8(1996)1月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 南方 尚

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 池田 正紀

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 山元 文彦

神奈川県川崎市多摩区堰1-1-18 多摩川久地ハイツ201

(54) 【発明の名称】 機能性高分子、それを用いた高分子固体電解質及び電池

(57) 【要約】

【課題】 解離度の高いイオン性基を高密度に有することで高いイオン伝導度を有し、加工性、柔軟性、機械的強度、イオン輸率にも優れた機能性高分子材料を提供するとともに、これを高分子固体電解質に用いた固体電池を提供する。

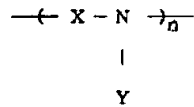
【解決手段】 フルオロスルホニルアセチルフロライド誘導体から合成される、イミドアニオン基を高密度に含有する機能性高分子を合成し、該高分子を10~100重量%の範囲で含有する高分子固体電解質、ならびにこの高分子固体電解質を介して電極が接合してなる電池である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に一般式(1)で表される構造を*

*含有することを特徴とする重合体。

【化1】



式(1)

(ここで、Xは $-\text{CO}-\text{CFZ}-\text{SO}_2-$ または $-\text{SO}_2-\text{CFZ}-\text{CO}-$ で表される二価基であり、Zはフッ素原子または CF_3 を表す。Yはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類、アンモニウムまたは水素原子を表し、同一分子中に複数の種類を含んでいてもよい。nは2以上の正の整数である。)

【請求項2】 請求項1記載の重合体を10~100重量%の範囲で含有することを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項3】 請求項2記載の高分子固体電解質を介して電極が接合していることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規な機能性高分子、この高分子を含む高分子固体電解質およびこれを用いた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】分子内にアニオン性基を有するポリマーはイオン交換樹脂や固体酸触媒等の機能性高分子として有用であることが知られている。特に解離度の高いアニオン性基を有するポリマーの場合は超強酸としてその機能が著しい。この種の機能性高分子の用途の一つとして、燃料電池やリチウム電池用の高分子固体電解質としての用途も知られている。

【0003】実際、固体電解質をイオン移動媒体として構成した固体電池は、従来の電解液をイオン移動媒体とした電池に比べ、液漏れがないため電池の信頼性、安全性が向上するとともに、薄膜化や積層体形成、パッケージの簡略化、軽量化が期待されている。この固体電解質材料として、イオン伝導性のセラミック材料またはポリマー材料が提案されている。このうち前者のイオン伝導性セラミック材料はもろい性質を有し電極との積層体形成が難しい。一方イオン伝導性ポリマー材料は実質的に加工性柔軟を有するため固体電解質材料として電池との積層構造体形成、電極のイオン吸蔵放出による体積変化に追従した界面保持ができるなど好ましい。

【0004】このポリマー固体電解質の試みとして、Wrightによりポリエチレンオキシドのアルカリ金属塩複合体が、British Polymer Journal, 7巻, P. 319 (1975)で報告され、以来ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキシドなどのポリアルキレンエーテル系材料を中心として、さらにはポリアクリロニトリル、ポリホスファゼン、ポリ※50

※シロキサンなどを骨格とした固体電解質材料なども活発に研究されている。

10 【0005】一方、Armandらはパーフルオロスルホンまたはカルボニルイミド基をアニオンとしたアルカリ金属塩を報告している(特開昭58-225045号公報)。この電解質は高いイオン解離度を有し、低分子溶媒に溶解させた電解液またはポリマーマトリックスに固溶させた高分子固体電解質として利用できる。これらポリマーをマトリックスとして金属塩を含有させ固溶させた高分子固体電解質を用い構成した電池のカチオン輸率は0.5以下と低く、カチオンを電極間で移動させる電池に応用する場合、イオン移動の効率が十分でなく、また、さらに充電放電において誘起するイオン分極により濃度過電圧が発生し、これによって充電放電の電流密度が制限されるなどの問題が残されていた。

20 【0006】このカチオン輸率を改善する方法として、アニオンをポリマー中に固定させておく方法があり、カチオンのみを伝導させることができる。このようなカチオン(またはアニオン)のみ移動可能な電解質はシングルイオン伝導体と呼ばれているが、このような例としては、ナフィオンのような強イオン交換樹脂をはじめ、種々の構造の重合体が提案されており、最近の例としては、Armandらがフルオロスルホン酸のアルカリ金属塩を結合したポリエーテルからなる高分子固体電解質を(特許公表平成6年509811号公報、Electrochimica Acta, 40巻, P. 2259 (1995))、DesMarteauらがパーフルオロスルホンイミドナトリウム基を主鎖または側鎖に有する重合体を(J. Fluorine Chem., 72巻, P. 203 (1995))報告している。しかし、従来報告されているこれらのシングルイオン伝導体はいずれもイオン性基の解離度が不十分であったり、イオン性基の含量が低いイオン伝導度は限定されたものであった。もちろんこのような従来材料の特性は、触媒等の、固体電解質以外の機能においても不十分なものであった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、解離度の高いイオン性基を高密度に有することで高いイオン伝導度を有し、加工性、柔軟性、機械的強度、イオン輸率にも優れた新規の機能性高分子材料を提供するとともに、これを高分子固体電解質に用いた固体電池を提供するものである。

【0008】

【発明を解決するための手段】すなわち本発明は下記の通りである。

1. 分子中に一般式(1)で表される構造を有することを特徴とする重合体。

【0009】

【化2】



【0010】(ここで、Xは $-\text{CO}-\text{CFZ}-\text{SO}_2-$ または $-\text{SO}_2-\text{CFZ}-\text{CO}-$ で表される二価基であり、Zはフッ素原子または CF_3 を表す。Yはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類、アンモニウムまたは水素原子を表し、同一分子中に複数の種類を含んでいてもよい。nは2以上の正の整数である。)

2. 上記1の重合体を10~100重量%の範囲で含有することを特徴とする高分子固体電解質。

3. 上記2の高分子固体電解質を介して電極が接合していることを特徴とする電池。

【0011】本発明の機能性高分子は高分子固体電解質として用いる場合、該電解質の加工、成形性の改質、イオン伝導度向上などの目的で、全重量に対して90重量%未満の範囲で可塑剤を含有することができる。また、一般式(1)の構造を含有する重合体以外の電解質を高分子固体電解質の全重量に対して80重量%以下の範囲で含有させることができる。特に、リチウム電池の固体電解質に利用する場合は、一般式(1)の構造を含有する重合体電解質以外の電解質としてリチウム金属塩を選ぶことが好ましい。

【0012】このように、本発明の高分子固体電解質は、分子中に一般式(1)で表される構造を含有する重合体に可塑剤、電解質を混合させて構成することができ、一般式(1)で表される構造を有する重合体を10重量%以上含有することが必要である。10重量%以上であると高効率イオン輸送の効果が発現でき、充分なイオン伝導度が得られる。また本発明の一般式(1)で表される構造を有する重合体は高効率イオン輸送が可能であり、この重合体単独で高分子固体電解質として用いることができる。従って、本発明の高分子固体電解質は、

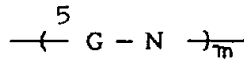
一般式(1)で表される構造を有する重合体を10~100重量%、好ましくは15~100重量%、特に好ましくは30~100重量%の範囲で含有するものである。

【0013】さらに本発明の高分子固体電解質を介して正極および負極を接合させて電池を構成することができ、このようにして得られる電池も本発明に含まれるものである。特に、正極および負極にリチウムイオンの吸蔵放出が可能な材料を用い、本発明の高分子固体電解質を介して電極間を接合した構造のリチウム電池を作製することができる。この際、用いる高分子固体電解質の重合体に含まれる構造である一般式(1)のYはLiであり、一般式(1)の構造を持つ重合体以外に添加する電解質はリチウム塩であることが好ましい。

【0014】以下本発明の高分子固体電解質の構成要素について、順次説明する。まず、本発明の高分子固体電解質に含有される一般式(1)で表される構造を有する重合体について説明する。本発明の重合体は分子内に高密度でスルホニルイミドアニオン、カルボニルイミドアニオンおよびスルホニルカルボニルイミドアニオンから選ばれる少なくとも一種のイミドアニオン基を含有し、このイミドアニオンにプロトン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオン、希土類金属イオンまたはアンモニウムイオンがイオン結合した構造を持つものである。すなわち、一般式(1)で表される構造のみの重合体であっても、一般式(1)で表される構造と一般式(1)以外の構造との共重合体であってもよい。一般式(1)以外の構造の例としては、下記化3に示す一般式(2)の構造および一般式(3)の構造を挙げることができる。一般式(2)の構造において、Gは $-\text{CO}-\text{Rf}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{Rf}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Rf}-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Rf}-\text{SO}_2-$ で表される二価基であり、Rfは炭素数1~10のパーフルオロアルキレン基、または炭素数2~15の二価のパーフルオロ(ポリ)エーテル基を表す。ただし、Gには一般式(1)中のXは含まない。一般式(3)の構造において、G'は $-\text{SO}_2-\text{Ar}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{Ar}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{Ar}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-\text{Ar}-\text{CO}-$ で表される二価基であり、Arは二価の芳香族基を表す。

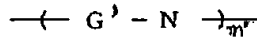
【0015】

【化3】



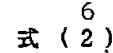
|

Y



|

Y



式(2)

式(3)

【0016】(Yはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類、アンモニウムまたは水素原子を表し、同一分子中に複数の種類の原子を含んでもよい。m、m'は2以上の正の整数を表す。) 共重合体中には下記化4に示す一般式(4)の構造および一般式(5)の構造を含んでもよい。

【0017】

【化4】



|

Y



|

Y

【0018】(但し、X、G、G'、Yは一般式(1)~(3)と同じ。)

さらに本発明の重合体は一般式(1)で表される構造が二価の炭化水素基あるいは二価の(ポリ)エーテル基を含む二価基で連結された重合体であってもよいし、一般式(1)で表される構造をペンダント基として有する重合体であってもよい。

【0019】本発明の重合体において、一般式(1)で表される構造の含有量が高い場合、高濃度でカチオン基を保持できるため高分子固体電解質として好ましい。このため本発明の重合体における一般式(1)で表される構造の含有量は、通常は30重量%以上であり、好ましくは50重量%、より好ましくは70重量%以上であり、特に好ましくは90重量%以上である。また、本発明の重合体は容易に高重合度のものが得られることが特徴であり、容易に重量平均分子量が数万から数百万の高分子量体が得られる。本発明の重合体の重量平均分子量の下限は、請求項1の条件を満たしていれば特にそれ以上の制限はないが、通常は1000、好ましくは2000である。また本発明の重合体の重量平均分子量の上限としては、特に制限はないが、あまり分子量の高いものは合成が困難であるので、通常は500万、好ましくは100万である。

【0020】上記のイミドアニオンはいずれも隣接する*50

10*-CFZ-(ZはFまたはCF₃)基の強い電子吸引効果により安定化されているために、一般式(1)中のN-Y結合は強くイオン解離しており、そのためにカチオン(Y⁺)が高い移動度を示すものと考えられる。従って、この重合体中には移動度の高い金属イオンまたはプロトンなどのカチオンを高密度で蓄積できるので、この重合体はカチオンを輸送させる媒体として極めて有効である。

【0021】このようにカチオン(またはアニオン)のみ移動可能な電解質はシングルイオン伝導体と呼ばれ、20 目的のイオンのみ伝達することができる。この特徴は、通常のポリエチレンオキシドと、金属塩として例えばリチウム塩から構成される高分子固体電解質においてアニオン、カチオンともに移動可能であることと異なるものである。すなわちポリエチレンオキシドにリチウム塩を固溶させた高分子電解質はそのカチオン輸率が0.3程度と低い。この材料を電池のイオン移動媒体として用いた場合、電極近傍でカチオンおよびアニオンの濃縮、または濃度低下が起こり、この濃度分極による過電圧増加が充放電容量制限や充放電エネルギー効率低下につながるため好ましくない。

【0022】一方、シングルイオン伝導体を直流または低い周波数の交流で電池などに用いる場合、このような濃度分極が起こらないため過電圧を低減することができ、充放電容量やエネルギー密度低下が起こらないため高効率の電池とすることができる。本発明の高分子固体電解質において、一般式(1)の構造を含有する重合体とともに他の電解質を混合して使用可能である。ここで一般式(1)の構造を含有する重合体の含量が低下するに伴って他の電解質によるイオン輸送の割合が増加し、40 高効率カチオン輸送効果が希釈されるが、この重合体を含有しない場合に比較してカチオン輸率を向上させることができる。このように本発明の固体電解質を用い構成した電池は、充放電の性能向上を図ることが可能である。

【0023】一般式(1)の構造を有する化合物は、例えばフルオロスルホニルアセチルフルオリド誘導体にアルカリ金属のビス(トリアルキルシリル)アミドまたはアルカリ金属の窒化物を反応させ合成する方法など特許公表平3-501860号公報、DesMarteau, Inorg. Chem., 23巻, P. 3720

7

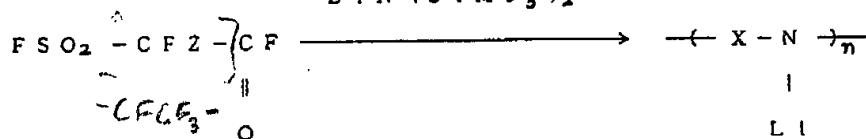
8

(1984)などに記載されている各種の公知のスルホニルイミドの合成法を利用して合成可能である。例えば、一般式(1)構造を有する化合物はリチウムビス(トリメチルシリル)アミドにフルオロスルホニルアセ*

*チルフルオライド誘導体を反応させて合成することができる(下記化5を参照)。

【0024】

【化5】

$$LiN(SiMe_3)_2$$


(6)

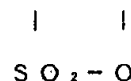
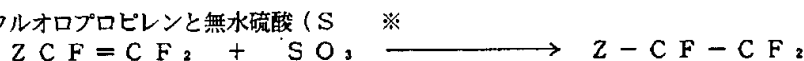
【0025】(ここでXは-CO-CFZ-SO₂-または-SO₂-CFZ-CO-であり、ZはFまたはCF₃である。)

上記フルオロスルホニルアセチルフルオライド誘導体の合成は、例えばJ. Am. Chem. Soc., 82巻, P. 6181 (1960)に記載されている方法を用いることができる。すなわち、テトラフルオロエチレンまたはヘキサフルオロプロピレンと無水硫酸(S

※O₃)の反応によって生成した環状構造のスルトン(下記化6を参照)を、少量のトリエチルアミンなどの触媒とともに加熱して開環させ、フルオロスルホニルアセチルフルオライド誘導体を得ることができる(下記化7を参照)。

【0026】

【化6】

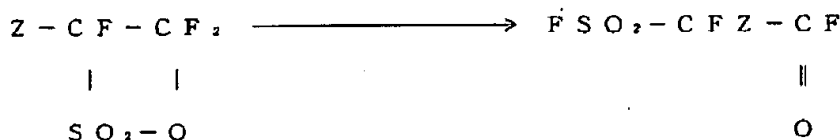


(7)

【0027】(ここでZはFまたはCF₃である。)

★【化7】

【0028】

★
触媒

(7)

(6)

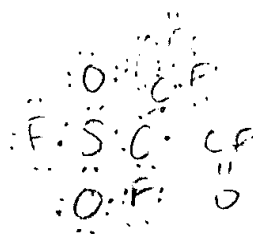
【0029】(ここでZはFまたはCF₃である。)

また、一般式(1)においてYがリチウムのようなアルカリ金属である化合物を硫酸、塩酸などの強酸やH型の強イオン交換樹脂で処理して一般式(1)の構造のYが水素原子である化合物を得ることができる。また、Yがアルカリ金属以外の金属やアンモニウムである化合物は、Yがアルカリ金属である化合物からのイオン交換反応あるいはYが水素原子である化合物の中和反応で得ることができる。また本発明の重合体では、Yが2価以上の多価イオンの場合にはYによって重合体間を架橋することができる。そのため重合体全体のYの中の多価イオンの量をコントロールすることにより、溶解性などの重合体の物性を調整することができる。

【0030】さらに、上記化5の一般式(6)で示され☆50

☆るフルオロスルホニルアセチルフルオライド誘導体にC1OCC₃F₆COC1、C1OCC₂F₄COC1、FOCC₄F₈COF、FOCC₃F₆COF、FOCC₂F₄COF、FOCCOF、m-C₆H₄(SO₂C1)₂、o-C₆H₄(SO₂C1)₂、FO₂SC₄F₈SO₂Fなどの化合物を加えて反応させて本発明の重合体を得ることもできる。

【0031】本発明の高分子固体電解質は一般式(1)の構造中にイオン性基を含有するため、該化合物のみでイオン伝導性を有するが、さらにイオン伝導度調整のため他の電解質を含有することができる。この一般式(1)の構造を含有する重合体以外の電解質の含有量は、高分子固体電解質全体の80重量%以下であり、好ましくは60重量%以下であり、特に好ましくは40重



量%以下である。この電解質として無機塩、有機塩、無機酸、有機酸のいずれも使用可能である。この例としては、たとえばテトラフルオロホウ酸、過塩素酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、塩酸などの無機酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロプロパンスルホン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸などの有機酸、およびこれら有機酸、無機酸の金属塩が挙げられる。これらは単独で用いることもできるし、複数の電解質を混合して用いることもできる。

【0032】さらにパーフルオロスルホン酸系ポリマーやパーフルオロカルボン酸系ポリマーあるいはこれらの金属塩も、一般式(1)の構造を有する重合体と混合して使用することができる。この電解質のカチオンとしてプロトン、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、希土類金属カチオン、アンモニウムイオンなどから選ばれるカチオンを一種類で、また複数種類混合して使用することができる。このカチオン種は使用する用途によって異なるためカチオンの種類は限定されない。例えば、本発明の高分子固体電解質をリチウム電池に用いる場合は、一般式(1)におけるYとしてはリチウムが好ましく、また添加する電解質としてもリチウム塩を用いることが好ましい。特にリチウム二次電池として利用する場合、広い電位領域を使用するため、電解質の電気化学的に安定なリチウム塩が好ましく、この例として $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 を挙げることができる。

【0033】また、本発明の高分子固体電解質のイオン解離促進、加工性、柔軟性などの強度調整などのために非水系高誘電率の可塑剤を含有させることができる。この可塑剤は高分子固体電解質全体の90重量%未満であり、好ましくは70重量%以下、さらに好ましくは50重量%以下である。この可塑剤として用いられる物質としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類、ブチロラクトン、プロピオラクトン、酢酸メチルなどの環状、鎖状エステル類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル化合物、シリコンオイル、炭化水素などの低分子有機化合物、オリゴエチレンオキシド、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどの脂肪族ポリエーテル化合物、ポリビニリデンフルオリド、ポリ(ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレン)で代表されるビニリデンフルオリド系共重合体などのフッ素系ポリマー、ポリアクリロニトリル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネートなど

の極性基含有オリゴマーや極性基含有高分子有機化合物を挙げることができる。

【0034】以上説明した重合体、電解質、可塑剤を、利用する用途に応じて構成要素を選び本発明の高分子固体電解質を構成する。さらに必要があれば、さらに他のポリマー、セラミックを添加して諸特性を調整することができる。本発明の高分子固体電解質の製造方法は、たとえば前記の高分子固体電解質の構成要素を均一混合した後、所定形状に成形加工する方法、所定形状の一般式(1)の構造を有する重合体に電解質、可塑剤を順次拡散させる方法を用いることができる。前者の方法として、構成要素の溶液を基板上に塗布してシート状に形成する方法、構成要素を加熱溶融状態で成形したのち冷却加工する方法、粉末状の構成要素を所定形状に圧縮成形する方法、圧縮して形成した成形体に可塑剤を拡散させる方法などいずれも使用可能である。また、高分子固体電解質である一般式(1)の構造を有する重合体と電解質、可塑剤とともに、重合性モノマー、必要があれば開始剤を混合した後、熱、電子線、放射線などの放射エネルギー照射によって混合物中にポリマーを形成させることもできる。さらに、成形加工した高分子固体電解質の強度、溶媒含有性調節などの目的で、放射エネルギーを照射して変性することも可能である。

【0035】次に本発明の高分子固体電解質を用いた電池について説明する。本発明の電池は上記の高分子固体電解質を介して、正極および負極が接合した構造を有するものである。たとえば電池がリチウム電池の場合、一般式(1)の構造を有する重合体の構造中にイミドリチウム塩構造が含有されることが好ましい。また、該重合体に対して添加する電解質としてリチウム塩を用いることが好ましい。この際、電池の正極および負極として、リチウムの吸蔵放出が可能な物質を用いる。この正極物質として、負極に対し高い電位を有する材料を選ぶ。この例としては、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ ($0 < x < 1$, MはCo、Ni、Mn、Feの混合体を表す)、 $\text{Li}_{2-y}\text{MnO}_2$ ($0 < y < 2$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_{2-y}\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < y < 2$)、 $\text{Li}_{1.2-x'}\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0 < x' < 1.2$)、などの酸化物、 $\text{Li}_{1-x}\text{TiS}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MoS}_2$ 、 $\text{Li}_{3-z}\text{NbSe}_3$ ($0 < z < 3$)、などの金属カルコゲナイド、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセン誘導体、ポリアセチレン、ポリチエニレンビニレン、ポリアリレンビニレン、ジチオール誘導体、ジスルフィド誘導体などの有機化合物を挙げることができる。

【0036】また負極として、上記正極に対して低い電位を有する材料を用いる。この例として、金属リチウム、アルミニウム・リチウム合金、マグネシウム・アルミニウム・リチウム合金などの金属リチウム、 AlSi 、 Mg_2Ge 、 NiSi_2 などの金属間化合物、グラ

ファイト、コークス、低温焼成高分子などの炭素系材料、 SnM 系酸化物 (M は Si 、 Ge 、 Pb を表す。)、 $\text{Si}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_z$ (M' は W 、 Sn 、 Pb 、 B などを表す。)の複合酸化物、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物のリチウム固溶体、 Li_7MnN_4 、 $\text{Li}_{13}\text{FeN}_2$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{NiN}$ 、 $\text{Li}_{13-x}\text{Cu}_x\text{N}$ 、 Li_3BN_2 、 Li_3AlN_2 、 Li_3SiN_3 の窒化物などのセラミックス等が挙げられる。ただし、リチウムイオンを負極で還元して金属リチウムとして利用する場合は、導電性を有する材料であればよいので、上記に限定されない。

【0037】本発明の電池に用いる正極及び負極は上記の材料を所定の形状に成形加工する。電極の形態として、連続体または粉末材料のバインダー分散体のいずれも使用可能である。前者の連続体の成形方法として、電解、蒸着、スパッタリング、CVD、溶融加工、焼結、圧縮などが用いられる。また、後者の方法は、粉末状の電極材料をバインダーとともに混合して成形する。このバインダー材料としてポリビニリデンフルオライド、ポリ(ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン)共重合体などのフッ素系ポリマー、スチレン-ブタジエンラテックス、テトラフルオロエチレンラテックスなどの分散型ポリマーなどポリマー、ポリマー前駆体、金属などが用いられ、本発明の高分子固体電解質をバインダーとして利用することもできる。また、正極または負極材料の電子移動を行うために電極に電気抵抗の低い材料で集電体を設けることができる。該集電体を基板にして上記の方法で電極を形成することもできる。また、正極/高分子固体電解質/負極の構造で構成した電池に、本発明の高分子固体電解質の構成要素である可塑剤、電解質を含浸や拡散などの方法で導入することができる。

【0038】電池の形態は、リチウム電池の場合、正極と負極が高分子固体電解質を介して接合した構造を有する。例えば、シート状の構成要素である正極、負極および高分子固体電解質を順次積層した正極/高分子固体電解質/負極を単位としてシート状やロール状構造とすることができる。また、電池単位の電極同士を並列または直列に接続した組電池とすることも可能である。特に固体電解質電池の場合、直列接続数によって電圧を増加させることができる特徴を有する。また、必要があれば電池電極に電流取り出し、注入のための外部端子接続部分、電流電圧制御回路素子や、電池単位・積層体の吸湿防止、構造保護などのための保護層を設けたり、パッケージ化することができる。

【0039】本発明の重合体は解離度の高いイオン性基を高密度に有することから、イオン交換樹脂や固体酸触媒として優れた機能を有する。即ち本発明の重合体を単独あるいは担体に保持した形態で、イオン交換樹脂としては水処理や分離精製や分析などに用いることがで

き、酸型の構造は超強酸型の固体酸触媒として優れた機能を有する。また、種々の金属イオンを保持できるため例えば希土類金属を保持したものは蛍光体としても利用できる。特に本発明の重合体を高分子固体電解質として用いた場合、高いイオン伝導度を有するうえ、柔軟性、加工性、機械的強度に優れるため、上記のリチウム電池に留まらず、アルカリ電池、鉛電池、ニッケル水素電池、燃料電池、光電気化学電池、電気化学センサーなど種々の電気化学素子、装置に応用できるため産業上好ましい。

【0040】

【発明の実施の形態】以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0041】

【実施例1】耐圧容器に無水硫酸(SO_3)とテトラフルオロエチレンを混合させた後、生成物を蒸留(沸点 42°C)して2-ヒドロキシテトラフルオロエタンスルホン酸スルτονを得た。この2-ヒドロキシテトラフルオロエタンスルホン酸スルτονを氷冷した状態で少量のトリエチルアミンを添加して開環させ、フルオロスルホニルジフルオロアセチルフルオライドを合成した。

【0042】次に、リチウムビス(トリメチルシリル)アミドの $1\text{mol}/\text{リットルTHF}$ (テトラヒドロフラン)溶液 150ml (0.15mol)に、氷冷しながらフルオロスルホニルジフルオロアセチルフルオライド 27g (0.15mol)を THF 27ml で希釈した溶液を滴下した後、室温まで昇温して8時間反応させた。析出した重合体を濾別した後ジエチルエーテル 200ml で洗浄し 100°C で真空乾燥して淡黄色の重合体 14.8g を得た。この重合体をエタノール 80ml に溶解した後濾別して不溶物を除き、濾液を 1.6リットル のエーテルに滴下、再沈殿させた後 100°C で乾燥して 9g の重合体を得た。

【0043】この重合体の THF 溶液の還元粘度は 0.32dl/g (30°C)であり重合体であることが確認できた。 DMF (ジメチルホルムアミド)溶液のGPC測定により求められたポリスチレン換算の重量平均分子量は 19 万、数平均分子量 13 万であった。また元素分析の結果、 Li が 4.4 重量%(計算値 4.2 重量%)含有されることがわかった。該重合体のメタノール溶液をキャスト、乾燥してフィルムを形成し、赤外吸収スペクトルを測定した結果、 1654cm^{-1} (C=O)、 1322cm^{-1} (SO_2)、 1146cm^{-1} (CF_2)の吸収ピークが観測された。また該重合体の重メタノール溶液の ^{19}F -NMRスペクトル測定の結果、 CF_2 基に対応する -108.8ppm (CFCl_3 基準)の単一共振ピークが観測された。同じ重合体溶液の ^{13}C -NMRスペクトル測定(テトラメチルシラン(TMS)基準)により、 167ppm (C=O)、 116ppm (CF_2)に三重線共振ピークが観測された。以上の測

定結果から、 $(-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CONLi}-)$ をユニットとする重合体が生成していることがわかった。該高分子のNMP(N-メチルピロリドン)溶液をステンレスシート上にキャストし、溶媒を蒸発させて厚さ $2\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。該フィルムの両面をステンレスシートで挟み込み、インピーダンス測定(EG&G社、389型インピーダンスメーター)を行った結果、室温(20°C)のイオン伝導度は $6\times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ であった。また直流イオン分極法により測定したイオン輸率は0.96であった。

【0044】

【実施例2】実施例1で作製した重合体1gとポリビニリデンフルオライド1gをNMP20mlに溶解して均一溶液を調整した。該溶液をステンレスシート上にキャストして乾燥膜厚 $65\mu\text{m}$ の重合体フィルムを作製した。該シートをステンレスシートを電極として挟み込み、インピーダンス測定をおこなった結果、室温イオン伝導度は $6\times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ であった。

【0045】

【実施例3】実施例1で作製した重合体1gにポリエチレングリコール(分子量6000)1g、THF20mlを混合して均一溶液を調整した。該溶液を実施例2と同様にしてステンレスシート上にキャストして乾燥膜厚 $22\mu\text{m}$ の重合体フィルムを作製した。実施例2と同様にしてイオン伝導度を評価した結果、室温イオン伝導度は $8\times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ であった。

【0046】

【実施例4】氷冷したフルオロスルホニルジフルオロアセチルフルオライド27g(0.15mol)をTHF27mlで希釈した溶液の中にリチウムビス(トリメチルシリル)アミドの1mol/リットルTHF溶液150ml(0.15mol)を滴下した後、室温まで昇温し8時間反応させた。この時析出した重合体を浮別した後ジエチルエーテル200mlで洗浄した。ついで重合体を 100°C で真空乾燥して淡黄色重合体13.8gを得た。この重合体をエタノール80mlに溶解したのち浮別して不溶物を除き、浮液を1.6リットルのジエチルエーテル中で再沈殿させた後 100°C で真空乾燥して淡黄色重合体10.4gを得た。この重合体のTHF溶液の還元粘度は $0.4\text{dl}/\text{g}$ (30°C)であり重合体であることが確認できた。この重合体のDMF溶液のGPC測定により求められたポリスチレン換算の重量平均分子量は21万、数平均分子量は15万であった。また元素分析の結果から、Liが4.2重量%(計算値4.2%)含有されることがわかった。該高分子のNMP溶液をステンレスシート上にキャストして溶媒を蒸発させて厚さ $15\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。該フィルムの両面をステンレスシートで挟み込み、インピーダンス測定を行った結果、室温(20°C)のイオン伝導度は $8\times 10^{-6}\text{S}/\text{cm}$ であった。また直流イオン分極法で測定し

たイオン輸率は0.94であった。

【0047】

【実施例5】実施例4で作製した重合体をNMPに溶解して調整した溶液をステンレスシート上にキャストして溶媒を蒸発させて乾燥膜厚 $11\mu\text{m}$ で重合体フィルムを作製した。該フィルムを 50°C に加熱したエチレンカーボネートに1分間浸漬した後含浸されなかった過剰のエチレンカーボネートを除去した。該フィルムをステンレスシートで挟み込み積層体を形成し、インピーダンス測定によって重合体フィルムのイオン伝導度を評価した結果、 $1\times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ であった。測定後、該高分子固体電解質の熱重量分析によって、高分子固体電解質中のエチレンカーボネート含有量は26重量%であることがわかった。

【0048】

【実施例6】実施例4で合成した重合体1gにNMP10g、 LiPF_6 のエチレンカーボネート(EC)/プロピレンカーボネート(PC)混合溶媒(1:1)溶液(2mol/リットル)を混合し加熱して均一混合物とした後、ステンレスシート上にキャストして膜厚 $32\mu\text{m}$ の高分子固体電解質フィルムを作製した。実施例2と同様の方法でイオン伝導度を評価した結果、室温イオン伝導度は $4\times 10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ であった。伝導度測定後、該高分子固体電解質の熱重量分析によって、44重量%のEC/PC混合溶媒が含有されることがわかった。

【0049】

【実施例7】実施例1で作製した重合体(ポリスチレン換算重量平均分子量19万)1.0gをフラスコに入れ、35%硫酸水溶液10mlを加えて室温で4日間攪拌した。反応液を浮過した後エーテル10mlで2回抽出した。エーテル相をドライアップし、 60°C で3時間乾燥した結果、淡茶色固体0.7g(収率79%)が得られた。該重合体の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 3280cm^{-1} 、 3390cm^{-1} にNH吸収ピークが観測された。また、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定(TMS基準、溶媒:重水素化メタノール)により化学シフト8ppmにNHプロトンが観測された。以上の結果から、 $(-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CONLi}-)$ をユニットとする重合体が $(-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CONH}-)$ をユニットとする重合体に変換されたことが確認できた。

【0050】

【実施例8】水酸化リチウム、酸化コバルトを所定量混合した後、 750°C で5時間加熱して平均粒径 $10\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末を合成した。該粉末とカーボンブラックを、ポリビニリデンフルオライド(呉羽化学工業(株)製、KF1100)のNMP溶液(5重量%)に混合分散してスラリーを作製した。なお、スラリー中の固形分重量組成は、 LiCoO_2 (85重量%)、カーボンブラック(8重量%)、ポリマー(重量7%)とした。このスラリーをアルミホイル上にドクターブレード

法で塗布乾燥して膜厚 $115\mu\text{m}$ のシートを作製した。ついで該シート上に実施例1で作製した重合体のNMP溶液(10重量%)を塗布して乾燥膜厚 $19\mu\text{m}$ とした。さらにこの上に金属リチウムホイルを積層して、正極(LiCoO₂)/高分子電解質/負極(金属リチウム)の構成で電極積層体を構成した。ついで、電極積層体の正極、負極にステンレス端子を取り付け、ガラスセルの端子にそれぞれ接続してアルゴン雰囲気中で封入した。該電池を充放電機(北斗電工製 101SM6)を用い、電流密度 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ で充放電を行な

【0051】

【実施例9】平均粒径 $10\mu\text{m}$ のニードルコックス粉末に、実施例1で作製した重合体と分子量10万のポリエチレンオキシドを当量加え均一混合したNMP溶液を混合分散してスラリーを作製した(乾燥重量混合比: ニードルコックス(92重量%)重合体とポリエチレンオキシドの混合物(8重量%))。該スラリーをステンレスシート上にドクターブレード法で塗布して乾燥膜厚 $120\mu\text{m}$ でフィルム(電極層)を形成した。ついで該フィルム上に、実施例1で作製した重合体のNMP溶液(固形分10重量%)を塗布して膜厚 $8\mu\text{m}$ で重合体層を形成した。該重合体層を表面形成したコックス電極に、実施例7で作製した重合体層を形成したLiCoO₂電極を、重合体層を向かい合わせる方向に積層してコックス(負極)/重合体(高分子固体電解質)/LiCoO₂(正極)で接合した電池を形成した。ついで、電池を電極付きガラスセルに封入した後、実施例8と同様に充放電機にて充放電を行った。電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で定電流充電後定電位(4.2V)充電、定電流放電(2.7Vカットオフ)を行った結果、充電後の電池電圧は4.2Vであり、放電および繰り返し充放電が可能

であった。

【0052】

【実施例10】フルオロスルホニルジフルオロアセチルフルオリドのTHF溶液を -5°C に冷却しておいて反応させた以外、実施例4と同様に反応を行った。反応後は実施例4と同様に精製を行い、淡黄色重合体 10.3g を得た。この重合体のスペクトルデータは実施例1で得られた重合体のものと一致した。この重合体のTHF溶液の還元粘度は $0.89\text{dl}/\text{g}$ (30°C)であった。

【0053】

【実施例11】イオン交換樹脂アンバーライトIR-120B(オルガノ(株)製) 13ml を 1.0cm 径のカラムに充填し、これに0.5規定塩酸 200ml を通液し、さらに 200ml の水で洗浄した。ついで実施例10で作製した重合体 3.0g を 300ml の水に溶かした溶液を通液し、さらに 50ml の水で洗浄した。水相をドライアップし、 50°C で乾燥した結果、淡茶色固体 2.3g (収率80%)が得られた。この重合体のスペクトルデータは実施例7で得られた重合体のものと一致した。この重合体を1/100規定NaOHで中和滴定を行ったところ、中和当量が $6.2\text{m当量}/\text{g}$ であり、また滴定曲線よりこの重合体が強酸であることがわかった。また元素分析の結果、Liの残存量は 25ppm であり、酸型への変換率は99.9%であった。

【0054】

【発明の効果】本発明の重合体は解離度の高いイオン性基を高密度に有することから高いイオン伝導度を有し、イオン交換樹脂材料、固体酸触媒材料、高分子固体電解質材料などとして用いることができる。特に高分子固体電解質として用いた場合、高いイオン伝導度を有するばかりでなく、加工性、柔軟性、機械的強度、イオン輸率に優れ、これを固体電池のイオン移動媒体に用いることにより、液漏れがなく、信頼性の高い、軽量の電池を提供することが可能となることから、産業上、大いに有用である。

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the cell using the solid polymer electrolyte and this containing a new functional polymer and this macromolecule.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known that the polymer which has an anionic machine in a molecule is useful as functional polymers, such as ion exchange resin and a solid acid catalyst. In the case of the polymer which has an anionic machine especially with a high degree of dissociation, the function is remarkable as super-strong acid. As one of the uses of this kind of functional polymer, the use as a solid polymer electrolyte for a fuel cell or lithium cells is also known.

[0003] Actually, since the solid state battery which constituted the solid electrolyte as an ionic migration medium does not have a liquid spill compared with the cell which used the conventional electrolytic solution as the ionic migration medium, while the reliability of a cell and safety improve, thin-film-izing, layered product formation and simplification of a package, and lightweight-ization are expected. As this solid electrolyte material, ion conductivity ceramic material or polymer material is proposed. Among these, the former ion-conductive ceramics material has a frangible characteristic, and layered product formation with an electrode is difficult for it. On the other hand, since ion conductivity polymer material has processability **** substantially, it is desirable that interface maintenance which followed in footsteps of the volume change by laminated-structure object formation with a cell and ion occlusion discharge of an electrode as a solid electrolyte material can be performed etc.

[0004] As an attempt of this polymer solid electrolyte, the alkali-metal salt complex of a polyethylene oxide is British by Wright. Polymer It is reported by Journal, seven volumes, and P.319 (1975), and the solid electrolyte material which made a polyacrylonitrile, polyphosphazene, the polysiloxane, etc. the frame further the center [polyalkylene ether system material, such as a polyethylene glycol and a polypropylene oxide,] is studied actively since then.

[0005] On the other hand, Armand and others has reported the alkali-metal salt which made the anion the perfluoro sulfonyl or the carbonyl imide machine (JP,58-225045,A). This electrolyte has the high degree of ionic dissociation, and can use it as a solid polymer electrolyte which made the electrolytic solution or the polymer matrix dissolved in the low-molecular solvent dissolve. It is as low as 0.5 or less, when applying to the cell to which a cation is moved by inter-electrode, the efficiency of ionic migration is not enough, and also a concentration overvoltage occurs by the ionic polarization which carries out induction in charge electric discharge, and the cation transference number of the cell constituted using the solid polymer electrolyte which was made to contain a metal salt by having made these polymer into the matrix, and was made to dissolve is this. The problem of the current density of charge electric discharge being restricted was left behind.

[0006] As a method of improving this cation transference number, there is a method of making the anion fix in polymer, and only a cation can be made to conduct. Although the electrolyte which only such a cation (or anion) can move is called single ion conductor As such an example, strong ion exchange resin

like Nafion is begun, and the polymer of various structures is proposed. as latest example the solid polymer electrolyte (the patent official announcement No. 509811 official report --) which consists of a polyether with which Armand and others combined the alkali-metal salt of fluorosulfonic acid [Heisei 6] Electrochimica Acta, 40 volumes, P.2259 (1995), DesMarteau and others has reported the polymer which has a perfluoro sulfonylimide sodium machine in a principal chain or a side chain (J. Fluorine Chem., 72 volumes, P.203 (1995)). However, each of these single ion conductors reported conventionally had the inadequate degree of dissociation of an ionicity machine, and since the content of an ionicity machine was low, ionic conductivity was limited. The property of material was such [, of course] conventionally inadequate also in functions other than a solid electrolyte, such as a catalyst.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention has high ionic conductivity by having an ionicity machine with a high degree of dissociation with high density, and it offers the solid state battery which used this for the solid polymer electrolyte while it offers the new functional polymer material excellent also in processability, flexibility, a mechanical strength, and the ion transference number.

[0008]

[The means for solving invention] That is, this invention is as follows.

1. Polymer characterized by having structure expressed with general formula (1) in molecule.

[0009]

[Formula 2]



[0010] (Here, X is a bivalent machine expressed with -CO-CFZ-SO₂- or -SO₂-CFZ-CO-, and Z expresses a fluorine atom or CF₃.) Y may express alkali metal, alkaline earth metal, transition metals, rare earth, ammonium, or a hydrogen atom, and may include two or more kinds in the same molecule. n is two or more positive integers.

2. Solid polymer electrolyte characterized by containing polymer of the above 1 in 10 - 100% of the weight of range.

3. Cell characterized by electrode having joined through solid polymer electrolyte of the above 2.

[0011] When using as a solid polymer electrolyte, the functional polymers of this invention are the purposes, such as processing of this electrolyte, reforming of a moldability, and improvement in ionic conductivity, and can contain a plasticizer in less than 90% of the weight of the range to a total weight. Moreover, electrolytes other than the polymer containing the structure of a general formula (1) can be made to contain in 80 or less % of the weight of the range to the total weight of a solid polymer electrolyte. Especially when using for the solid electrolyte of a lithium cell, it is desirable to choose a lithium metal salt as electrolytes other than the polymer electrolyte containing the structure of a general formula (1).

[0012] Thus, the solid polymer electrolyte of this invention needs to contain the polymer which has the structure which the polymer containing the structure expressed with a general formula (1) in a molecule can be made to be able to mix a plasticizer and an electrolyte, can constitute, and is expressed with a general formula (1) 10% of the weight or more. The effect of an efficient ion transport can be discovered as it is 10 % of the weight or more, and sufficient ionic conductivity is obtained. Moreover, an efficient ion transport is possible for the polymer which has the structure expressed with the general formula (1) of this invention, and it can be used as a solid polymer electrolyte by this polymer independent. Therefore, the solid polymer electrolyte of this invention contains especially preferably the polymer which has the structure expressed with a general formula (1) in 30 - 100% of the weight of the range 15 to 100% of the weight ten to 100% of the weight.

[0013] Furthermore, a positive electrode and a negative electrode can be joined through the solid

polymer electrolyte of this invention, a cell can be constituted, and the cell obtained by doing in this way is also contained in this invention. Especially, the material in which occlusion discharge of a lithium ion is possible can be used for a positive electrode and a negative electrode, and the lithium cell of the structure which joined inter-electrode through the solid polymer electrolyte of this invention can be produced. Under the present circumstances, Y of the general formula (1) which is the structure included in the polymer of a solid polymer electrolyte to be used is Li, and, as for the electrolyte added in addition to a polymer with the structure of a general formula (1), it is desirable that it is lithium salt.

[0014] The component of the solid polymer electrolyte of this invention is explained one by one below. First, the polymer which has the structure expressed with the general formula (1) contained in the solid polymer electrolyte of this invention is explained. The polymer of this invention contains at least a kind of imido anion machine chosen from a sulfonylimide anion, a carbonyl imide anion, and a sulfonyl carbonyl imide anion by high density into a molecule, and has the structure in which a proton, alkali-metal ion, alkaline-earth-metal ion, transition-metals ion, the rare earth metal ion, or the ammonium ion carried out ionic bond to this imido anion. That is, even if it is the polymer of only the structure expressed with a general formula (1), you may be the copolymer of the structure expressed with a general formula (1), and structures other than a general formula (1). As an example of structures other than a general formula (1), the structure of a general formula (2) shown in the following-ization 3 and the structure of a general formula (3) can be mentioned. In the structure of a general formula (2), G is a bivalent machine expressed with $-\text{CO-Rf-CO}-$, $-\text{CO-Rf-SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{-Rf-CO}-$, and $-\text{SO}_2\text{-Rf-SO}_2-$, and Rf expresses the perfluoro alkylene machine of carbon numbers 1-10, or the bivalent perfluoro (poly) ether machine of carbon numbers 2-15. However, X in a general formula (1) does not contain in G. In the structure of a general formula (3), G' is a bivalent machine expressed with $-\text{SO}_2\text{-Ar-SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{-Ar-CO}-$, $-\text{CO-Ar-SO}_2-$, and $-\text{CO-Ar-CO}-$, and Ar expresses a bivalent aromatic machine.

[0015]

[Formula 3]

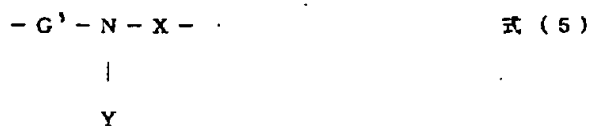


[0016] (Y may express alkali metal, alkaline earth metal, transition metals, rare earth, ammonium, or a hydrogen atom, and may contain the atom of two or more kinds in the same molecule.) m and m' expresses two or more positive integers.

In the copolymer, you may include the structure of a general formula (4) shown in the following-ization 4, and the structure of a general formula (5).

[0017]

[Formula 4]



[0018] (However, X, G, G', and Y are the same as general formula (1) - (3).)

Furthermore, the polymer of this invention may be a polymer connected with the bivalent machine with which the structure expressed with a general formula (1) contains a bivalent hydrocarbon group or a bivalent (poly) ether machine, and may be a polymer which has the structure expressed with a general formula (1) as a pendant machine.

[0019] In the polymer of this invention, when the content of the structure expressed with a general formula (1) is high, since a cation machine can be held by high concentration, it is desirable as a solid polymer electrolyte. For this reason, it is usually 30 % of the weight or more, and preferably, the content of the structure expressed with the general formula (1) in the polymer of this invention is 70 % of the weight or more more preferably, and is 90 % of the weight or more especially preferably 50% of the weight. Moreover, it is the feature that a high-polymer thing is obtained easily, and, as for the polymer of this invention, the high molecular weight object of a-1 million number is easily acquired for weight average molecular weight from tens of thousands. although there will be especially no limit beyond it if the minimum of the weight average molecular weight of the polymer of this invention fulfills the conditions of a claim 1 -- usually -- 1000 -- it is 2000 preferably moreover -- although there is especially no limit, since what has not much high molecular weight is difficult to compound as an upper limit of the weight average molecular weight of the polymer of this invention -- usually -- 5 million -- it is 1 million preferably

[0020] since each above-mentioned imido anion is stabilized by the strong electronic suction effect of an adjoining -CFZ-(Z is F or CF₃) machine, ionic dissociation of the N-Y combination in a general formula (1) is carried out strongly, and, for the reason, a cation (Y⁺) shows high mobility -- it is considered a thing Therefore, since cations, such as a metal ion with high mobility or a proton, can be accumulated by high density in this polymer, this polymer is very effective as a medium to which a cation is made to convey.

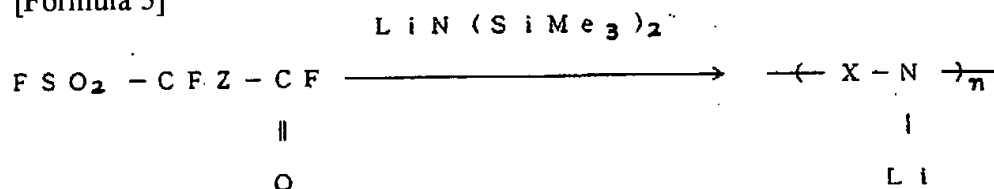
[0021] Thus, the electrolyte which only a cation (or anion) can move is called single ion conductor, and can transmit only the target ion. This feature differs from the ability of an anion and a cation to move in the solid polymer electrolyte which consists of lithium salt as a usual polyethylene oxide and a usual metal salt. That is, for the polyelectrolyte which made lithium salt dissolve to a polyethylene oxide, the cation transference number is about 0.3 and a low. Since concentration of a cation and an anion or a concentration fall takes place near the electrode and the increase in an overvoltage by this concentration polarization leads to a charge-and-discharge capacity limit or charge-and-discharge-energy degradation when this material is used as an ionic migration medium of a cell, it is not desirable.

[0022] On the other hand, when using a single ion conductor for a cell etc. by a direct current or the alternating current of low frequency, since such concentration polarization does not happen, an overvoltage can be reduced, and since neither charge-and-discharge capacity nor an energy-density fall takes place, it can consider as an efficient cell. In the solid polymer electrolyte of this invention, it mixes other electrolytes and is usable with the polymer containing the structure of a general formula (1). Although the content of the polymer which contains the structure of a general formula (1) here follows on falling, the rate of the ion transport by other electrolytes increases and the efficient cation transportation effect is diluted, the cation transference number can be raised as compared with the case where this polymer is not contained. Thus, the cell constituted using the solid electrolyte of this invention can aim at improvement in a performance of charge and discharge.

[0023] The compound which has the structure of a general formula (1) is compoundable using the synthesis method of various kinds of well-known sulfonylimide indicated by a patent official announcement [, such as the method of making the screw (trialkylsilyl) amide of alkali metal, or the nitride of alkali metal react for example, to a fluoro sulfonyl acetyl FURUORAIDO derivative, and compounding] common 3-No. 501860 official report, DesMarteau et al., Inorg.Chem., 23 volumes, P.3720 (1984), etc. For example, the compound which has general formula (1) structure can make a fluoro sulfonyl acetyl FURUORAIDO derivative able to react to a lithium screw (trimethylsilyl) amide, and can be compounded (see the following-ization 5).

[0024]

[Formula 5]



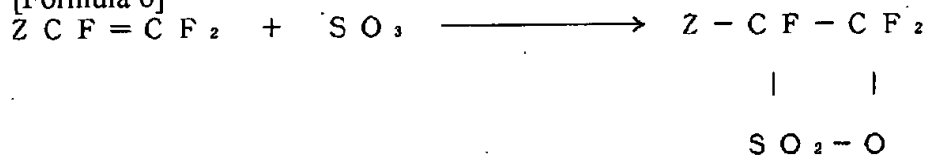
(6)

[0025] (X is -CO-CFZ-SO₂- or -SO₂-CFZ-CO- here, and Z is F or CF₃.)

Composition of the above-mentioned fluoro sulfonyl acetyl FURUORAIDO derivative can use J.Am.Chem.Soc., 82 volumes, and the method indicated by P.6181 (1960). That is, ring breakage of a tetrafluoroethylene or hexafluoropropylene, and the sultone (see the following-ization 6) of the cyclic structure generated by the reaction of sulfuric anhydride (SO₃) can be heated and carried out with catalysts, such as a little triethylamine, and a fluoro sulfonyl acetyl FURUORAIDO derivative can be obtained (see the following-ization 7).

[0026]

[Formula 6]

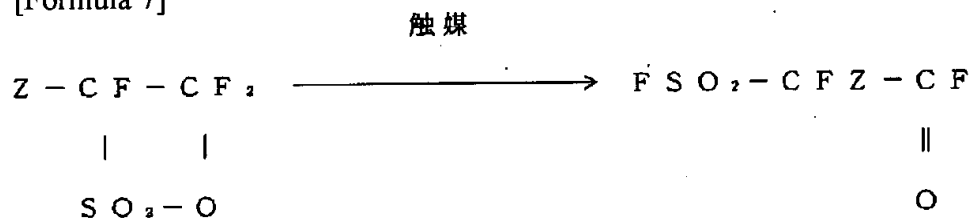


(7)

[0027] (Z is F or CF₃ here.)

[0028]

[Formula 7]



(7)

(6)

[0029] (Z is F or CF₃ here.)

Moreover, in a general formula (1), the compound whose Y is alkali metal like a lithium can be processed with strong acid, such as a sulfuric acid and a hydrochloric acid, or H type strong ion exchange resin, and the compound whose Y of the structure of a general formula (1) is a hydrogen atom can be obtained. Moreover, the ion exchange reaction from a compound or Y whose Y is alkali metal can obtain the compound whose Y is the metals and ammonium other than alkali metal by neutralization of the compound which is a hydrogen atom. Moreover, in the polymer of this invention, when Y is a multicharged ion more than divalent, a bridge can be constructed in between polymers by Y. Therefore, the physical properties of polymers, such as solubility, can be adjusted by controlling the amount of the multicharged ion in Y of the whole polymer.

[0030] To the fluoro sulfonyl acetyl FURUORAIDO derivative shown by the general formula (6) of the above-izing 5, furthermore, ClOCC₃F₆COCl, ClOCC₂F₄COCl, FOCC₄F₈COF, FOCC₃F₆COF,

Compounds, such as FOCC2 F4 COF, FOCCOF, m-C6 H4 2 (SO2 Cl), o-C6 H4 2 (SO2 Cl), and FO2 SC4 F8 SO2 F, are added, can be made to be able to react, and the polymer of this invention can also be obtained.

[0031] Since the solid polymer electrolyte of this invention contains an ionicity machine in the structure of a general formula (1), although it has ion conductivity only with this compound, an electrolyte besides for ionic conductivity adjustment can be contained further. The content of electrolytes other than the polymer containing the structure of this general formula (1) is 80 or less % of the weight of the whole solid polymer electrolyte, is 60 or less % of the weight preferably, and is 40 or less % of the weight especially preferably. Both mineral salt an organic salt an inorganic acid and an organic acid are usable as this electrolyte. As this example, the metal salt of organic acids, such as inorganic acids, such as a tetrapod fluoroboric acid, perchloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, fluoric acid, and a hydrochloric acid, a trifluoromethane sulfonic acid, a fluoro propane sulfonic acid, a screw (trifluoromethane sulfonyl) imido acid, an acetic acid, a trifluoroacetic acid, and a propionic acid, and these organic acids, and an inorganic acid is mentioned, for example. These can also be used independently, and can also mix and use two or more electrolytes.

[0032] Furthermore, perfluoro sulfonic-acid system polymer, perfluoro carboxylic-acid system polymer, or these metal salts can also be used, mixing with the polymer which has the structure of a general formula (1). It is one kind, and two or more kinds can use the cation chosen from a proton, an alkali-metal cation, an alkaline-earth-metal cation, a transition-metals cation, a rare-earth-metal cation, an ammonium ion, etc. as a cation of this electrolyte, mixing. Since this cation kind changes with uses to be used, the kind of cation is not limited. For example, when using the solid polymer electrolyte of this invention for a lithium cell, as Y in a general formula (1), a lithium is desirable and it is desirable to use lithium salt also as an electrolyte to add. When using especially as a lithium secondary battery, in order to use a latus potential field, stable lithium salt is electrochemically [an electrolyte] desirable, and they are CF3 SO3 Li, C4 F9 SO3 Li, 2 (CF3 SO2) NLi, LiBF4, LiPF6, LiClO4, and LiAsF6 as this example. It can mention.

[0033] Moreover, the plasticizer of a non-drainage system quantity dielectric constant can be made to contain for on-the-strength adjustment of ionic dissociation promotion of the solid polymer electrolyte of this invention, processability, flexibility, etc. This plasticizer is less than 90% of the weight of the whole solid polymer electrolyte, and is 50 or less % of the weight still more preferably 70 or less % of the weight preferably. As matter used as this plasticizer, ethylene carbonate, Annular carbonate, such as propylene carbonate and butylene carbonate Chain-like carbonate, such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and methylethyl carbonate Ether, such as a tetrahydrofuran and a methyl tetrahydrofuran, Annular [, such as a butyrolactone, propiolactone, and methyl acetate,] and chain-like ester Nitryl compounds, such as an acetonitrile and a propionitrile, a silicone oil, Low-molecular organic compounds, such as a hydrocarbon, oligo ethylene oxide, a polyethylene oxide, Aliphatic polyether compounds, such as a polypropylene oxide, poly vinylidene fluoride, Fluorine system polymer, such as a vinylidene fluoride system copolymer represented with poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene), Polar-group content oligomer, such as a polyacrylonitrile, aliphatic polyester, and an aliphatic polycarbonate, and a polar-group content macromolecule organic compound can be mentioned.

[0034] A component is chosen according to the use using the polymer and electrolyte which were explained above, and a plasticizer, and the solid polymer electrolyte of this invention is constituted. If there is furthermore need, the polymer of further others and a ceramic can be added and many properties can be adjusted. After the manufacture method of the solid polymer electrolyte of this invention carries out uniform mixture of the component of the aforementioned solid polymer electrolyte, the method of carrying out a fabricating operation to a predetermined configuration and the method of making the polymer which has the structure of the general formula (1) of a predetermined configuration diffuse an electrolyte and a plasticizer one by one can be used for it. All of the method of applying the solution of a component on a substrate and forming in the shape of a sheet as the former method, the method of carrying out back cooling processing which fabricated the component in the heating melting state, the

method of pressing a powdered component into a predetermined configuration, and the method of making the Plastic solid compressed and formed diffuse a plasticizer etc. are usable. Moreover, if there are a polymerization nature monomer and need with the polymer which has the structure of the general formula (1) which is a solid polymer electrolyte, an electrolyte, and a plasticizer, after mixing an initiator, polymer can also be made to form into mixture by radiant-energy irradiation of heat, an electron ray, radiation, etc. Furthermore, it is the purposes, such as intensity of the solid polymer electrolyte which carried out the fabricating operation, and solvent content nature regulation, and it is also possible to irradiate and denaturalize a radiant energy.

[0035] Next, the cell using the solid polymer electrolyte of this invention is explained. The cell of this invention has the structure which the positive electrode and the negative electrode joined through the above-mentioned solid polymer electrolyte. For example, when a cell is a lithium cell, it is desirable that imido lithium salt structure contains in the structure of the polymer which has the structure of a general formula (1). Moreover, it is desirable to use lithium salt as an electrolyte added to this polymer. Under the present circumstances, the matter in which occlusion discharge of a lithium is possible is used as the positive electrode and negative electrode of a cell. The material which has high potential to a negative electrode as this positive-electrode matter is chosen. As this example, $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ and $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$ and $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ (it Co(es) $0 < x < 1$ and M) $\text{Li}_{2-y}\text{MnO}_2$ ($0 < y < 2$) showing the mixture of nickel, Mn, and Fe, $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{Li}_{2-y}\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < y < 2$), The oxide of $\text{Li}_{1.2-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$ etc. ($0 < x < 1.2$), $\text{Li}_{1-x}\text{TiS}_2$, $\text{Li}_{1-x}\text{MoS}_2$, and $\text{Li}_{3-z}\text{NbSe}_3$ ($0 < z < 3$), Organic compounds, such as which metal chalcogenide, polypyrrole, the poly thiophene, the poly aniline, the poly acene derivative, a polyacethylene, a poly thienylene vinylene, the poly propine vinylene, a dithiol derivative, and a disulfide derivative, can be mentioned.

[0036] Moreover, the material which has low potential to the above-mentioned positive electrode as a negative electrode is used. As this example, metal lithiums, such as a metal lithium, an aluminum lithium alloy, and a magnesium aluminum lithium alloy, Carbon system material, such as an intermetallic compound of AlSb, Mg_2 germanium, NiSi_2 , etc., graphite, corks, and a low-temperature baking macromolecule, a SnM system oxide (M expresses Si, germanium, and Pb.) $\text{Si}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_z$ (M' expresses W, Sn, Pb, B, etc.) The lithium solid solution of metallic oxides, such as a multiple oxide, titanium oxide, and an iron oxide Li_7MnN_4 , Li_3FeN_2 , $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$, $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$, $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$, Li_3BN_2 , Li_3AlN_2 , and Li_3SiN_3 Ceramics, such as a nitride, etc. are mentioned. However, since what is necessary is just the material which has conductivity when returning a lithium ion by the negative electrode and using as a metal lithium, it is not limited above.

[0037] The positive electrode and negative electrode which are used for the cell of this invention carry out the fabricating operation of the above-mentioned material to a predetermined configuration. As a gestalt of an electrode, either a continuum or the binder dispersing element of powder material is usable. As the forming method of the former continuum, electrolysis, vacuum evaporatio, sputtering, CVD, melting processing, sintering, compression, etc. are used. Moreover, the latter method mixes and fabricates a powdered electrode material with a binder. Polymer, such as distributed polymer, such as fluorine system polymer, such as poly vinylidene fluoride and the poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer, a styrene-butadiene latex, and a tetrafluoroethylene latex, a polymer precursor, a metal, etc. are used as this charge of a cementitious material, and the solid polymer electrolyte of this invention can also be used as a binder. Moreover, in order to perform the electronic transition of a positive electrode or negative-electrode material, a charge collector can be formed in an electrode with the low material of electric resistance. This charge collector can be used as a substrate and an electrode can also be formed by the above-mentioned method. Moreover, the plasticizer and electrolyte which are the component of the solid polymer electrolyte of this invention can be introduced into the cell constituted from structure of a positive electrode / solid polymer electrolyte / negative electrode by methods, such as sinking in and diffusion.

[0038] In the case of a lithium cell, the gestalt of a cell has the structure which the positive electrode and the negative electrode joined through the solid polymer electrolyte. For example, it can consider as the shape of a sheet, or roll-like structure by making into a unit the positive electrode / solid polymer

electrolyte / negative electrode which carried out the laminating of the positive electrode, negative electrode, and solid polymer electrolyte which are a sheet-like component one by one. Moreover, it is also possible to consider as the group cell which connected the electrodes of a cell unit in parallel or in series. Especially in the case of a solid electrolyte cell, it has the feature to which voltage can be made to increase with the number of series connections. Moreover, if there is need, the protective layer for the external terminal strapping portion for current ejection and pouring, a current-potential control circuit element, moisture absorption prevention of a cell unit and a layered product, structure protection, etc. can be prepared in a cell electrode, or it can package-ize.

[0039] Since the polymer of this invention has an ionicity machine with a high degree of dissociation with high density, it has the function which was excellent as ion exchange resin or a solid acid catalyst. that is, it is independent about the polymer of this invention -- it is -- it is the gestalt held to support, and it can use for water treatment, separation refining, analysis, etc. as ion exchange resin, and acid type structure has the function which was excellent as a super-strong acid type solid acid catalyst. Moreover, since various metal ions can be held, the thing holding the rare earth metal can be used also as a fluorescent substance. Since it does not stop at the above-mentioned lithium cell since it excels in flexibility, processability, and a mechanical strength in having high ionic conductivity when especially the polymer of this invention is used as a solid polymer electrolyte, but it can apply to various electrochemistry elements, such as an alkaline cell, a lead cell, a nickel hydride battery, a fuel cell, a photoelectrochemical cell, and an electrochemistry sensor, and equipment, it is desirable on industry.

[0040]

[Embodiments of the Invention] An example explains this invention to a detail further below.

[0041]

[Example 1] After making a proof-pressure container mix sulfuric anhydride (SO_3) and a tetrafluoroethylene, the product was distilled (boiling point of 42 degrees C), and the 2-hydroxy tetrapod FUROORO ethane-sulfonic-acid sultone was obtained. Where this 2-hydroxy tetrafluoro ethane-sulfonic-acid sultone is ice-cooled, ring breakage of the little triethylamine was added and carried out, and fluoro sulfonyl difluoro ASECHIRUFURUORAIDO was compounded.

[0042] Next, after the solution which diluted fluoro sulfonyl difluoro ASECHIRUFURUORAIDO 27g (0.15 mols) with THF 27ml was dropped at 150ml (0.15 mols) of one-mol/[l.] THF (tetrahydrofuran) solutions of a lithium screw (trimethylsilyl) amide, ice-cooling, the temperature up was carried out to them and it was made to react to them to a room temperature for 8 hours. After carrying out the polymer which deposited a ** exception, it washed by diethylether 200ml, the vacuum drying was carried out at 100 degrees C, and 14.8g of polymers of light yellow was obtained. After having carried out the ** exception, having removed insoluble matter, after dissolving this polymer in ethanol 80ml, and making filtrate trickle and reprecipitate in the 1.6l. ether, it dried at 100 degrees C and the 9g polymer was obtained.

[0043] It has checked that the reduced viscosity of the THF solution of this polymer was 0.32 dl/g (30 degrees C), and was a polymer. The weight average molecular weight of the polystyrene conversion called for by GPC measurement of a DMF (dimethylformamide) solution was 190,000 and number average molecular weight 130,000. Moreover, elemental analysis showed that content of the Li was carried out 4.4% of the weight (4.2 % of the weight of calculated value). In the methanol solution of this polymer, the cast and as a result of drying, forming a film and measuring an infrared absorption spectrum, the absorption peak of 1654cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1322cm^{-1} (SO_2), and 1146cm^{-1} (CF_2) was observed. Moreover, it is CF_2 as a result of ^{19}F -NMR spectrum measurement of the heavy methanol solution of this polymer. The -108.8 ppm (CFCl_3 criteria) single resonance peak corresponding to a machine was observed. The triplet resonance peak was observed by 167 ppm ($\text{C}=\text{O}$) and 116 ppm (CF_2) by the same ^{13}C -NMR spectrum measurement (tetramethylsilane (TMS) criteria) of a polymer solution. The above measurement result showed that the polymer which makes $(-\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CONLi}-)$ a unit was generating. The cast of the NMP (N-methyl pyrrolidone) solution of this macromolecule was carried out on the stainless steel sheet, the solvent was evaporated, and the film with a thickness of 2 micrometers was produced. As a result of putting both sides of this film with a stainless steel sheet and performing

impedance measurement (EG&G Co., 389 type impedance meter), the ionic conductivity of a room temperature (20 degrees C) was 6×10^{-6} S/cm. Moreover, the ion transference number measured by the direct-current ionic-polarization method was 0.96.

[0044]

[Example 2] 1g of polymers and poly vinylidene fluoride 1g produced in the example 1 were dissolved in NMP 20ml, and the uniform solution was adjusted. The cast of this solution was carried out on the stainless steel sheet, and the polymer film of 65 micrometers of dryness thickness was produced. As a result of putting a stainless steel sheet for this sheet as an electrode and performing impedance measurement, room temperature ionic conductivity was 6×10^{-6} S/cm.

[0045]

[Example 3] Polyethylene-glycol (molecular weight 6000) 1g and THF 20ml were mixed to 1g of polymers produced in the example 1, and the uniform solution was adjusted to them. The cast of this solution was carried out on the stainless steel sheet like the example 2, and the polymer film of 22 micrometers of dryness thickness was produced. As a result of evaluating ionic conductivity like an example 2, room temperature ionic conductivity was 8×10^{-6} S/cm.

[0046]

[Example 4] After 150ml (0.15 mols) of one-mol/[l.] THF solutions of a lithium screw (trimethylsilyl) amide was dropped into the solution which diluted ice-cooled fluoro sulfonyl difluoro ASECHIRUFURUORAI DO 27g (0.15 mols) with THF 27ml, the temperature up was carried out and it was made to react to a room temperature for 8 hours. After carrying out the polymer which deposited at this time a ** exception, it was washed by diethylether 200ml. Subsequently, the vacuum drying of the polymer was carried out at 100 degrees C, and 13.8g of light yellow polymers was obtained. After dissolving this polymer in ethanol 80ml, carrying out the ** exception and making filtrate reprecipitate in 1.6l. diethylether except for insoluble matter, the vacuum drying was carried out at 100 degrees C, and 10.4g of light yellow polymers was obtained. It has checked that the reduced viscosity of the THF solution of this polymer was 0.4 dl/g (30 degrees C), and was a polymer. The weight average molecular weight of the polystyrene conversion called for by GPC measurement of the DMF solution of this polymer was 210,000, and number average molecular weight was 150,000. Moreover, the result of elemental analysis showed that content of the Li was carried out 4.2% of the weight (4.2% of calculated value). The cast of the NMP solution of this macromolecule was carried out on the stainless steel sheet, the solvent was evaporated, and the film with a thickness of 15 micrometers was produced. As a result of putting both sides of this film with a stainless steel sheet and performing impedance measurement, the ionic conductivity of a room temperature (20 degrees C) was 8×10^{-6} S/cm. Moreover, the ion transference number measured by the direct-current ionic-polarization method was 0.94.

[0047]

[Example 5] The cast of the solution which dissolved and adjusted the polymer produced in the example 4 to NMP was carried out on the stainless steel sheet, the solvent was evaporated, and the polymer film was produced by 11 micrometers of dryness thickness. The superfluous ethylene carbonate into which it did not sink after being immersed in the ethylene carbonate which heated this film at 50 degrees C for 1 minute was removed. As a result of putting this film with a stainless steel sheet, forming a layered product and impedance measurement's estimating the ionic conductivity of a polymer film, it was 1×10^{-4} S/cm. The thermogravimetric analysis of this solid polymer electrolyte showed after measurement that the ethylene carbonate content in a solid polymer electrolyte was 26 % of the weight.

[0048]

[Example 6] They are NMP 10g and LiPF₆ in 1g of polymers compounded in the example 4. After mixing and heating (ethylene carbonate EC) / (propylene carbonate PC) mixed-solvent (1:1) solution (two mols/(l.)) and considering as uniform mixture, the cast was carried out on the stainless steel sheet, and the solid-polymer-electrolyte film of 32 micrometers of thickness was produced. As a result of the same method as an example 2 estimating ionic conductivity, room temperature ionic conductivity was 4×10^{-4} S/cm. The thermogravimetric analysis of this solid polymer electrolyte showed after the conductometry that 44% of the weight of an EC/PC mixed solvent contained.

[0049]

[Example 7] 1.0g (polystyrene equivalent weight average molecular weight 190,000) of polymers produced in the example 1 was put into the flask, 10ml of sulfuric-acid solution was added 35%, and it agitated for four days at the room temperature. After filtering reaction mixture, it extracted twice by ether 10ml. As a result of carrying out the dry rise of the ether phase and drying at 60 degrees C for 3 hours, 0.7g (79% of yield) of light brown solid-states was obtained. As a result of measuring the infrared absorption spectrum of this polymer, NH absorption peak was observed by 3280cm⁻¹ and 3390cm⁻¹. Moreover, NH proton was observed by 1 H-NMR spectrum measurement (TMS criteria, solvent:deuteration methanol) by 8 ppm of chemical shifts. It has been checked that it had been changed into the polymer to which the polymer which makes (-SO₂ CF₂ CONLi-) a unit makes (-SO₂ CF₂ CONH-) a unit from the above result.

[0050]

[Example 8] After carrying out specified quantity mixture of a lithium hydroxide and the cobalt oxide, it heats at 750 degrees C for 5 hours, and it is LiCoO₂ of 10 micrometers of mean particle diameters. Powder was compounded. Mixed distribution of this powder and the carbon black was carried out at the NMP solution (5 % of the weight) of poly vinylidene fluoride (the Kureha Chemical Industry Co., Ltd. make, KF1100), and the slurry was produced. In addition, the solid-content weight composition in a slurry was taken as LiCoO₂ (85 % of the weight), carbon black (8 % of the weight), and polymer (7% of weights). Application dryness of this slurry was carried out by the doctor blade method on aluminum foil, and the sheet of 115 micrometers of thickness was produced. Subsequently, the NMP solution (10 % of the weight) of the polymer produced in the example 1 was applied on this sheet, and it considered as 19 micrometers of dryness thickness. Furthermore, the laminating of the metal lithium foil was carried out on this, and the electrode layered product consisted of composition of a positive electrode (LiCoO₂) / polyelectrolyte / negative electrode (metal lithium). Subsequently, the stainless steel terminal was attached in the positive electrode of an electrode layered product, and the negative electrode, and it connected with the terminal of a glass cell, respectively, and enclosed in argon atmosphere. A charge-and-discharge machine (Hokuto Denko 101SM6) is used for this cell, and it is current density 0.1 mA/cm². Charge and discharge were performed. The inter-electrode potential after charge is 4.2V (after [constant-current charge] 4.2V law potential charge), and has checked charge. Moreover, as a result of performing electric discharge by cut-off voltage 2.7V constant-current discharge, repeat charge and discharge are possible and it turns out that it operates as a rechargeable battery.

[0051]

[Example 9] To the needle-coke powder of 10 micrometers of mean particle diameters, mixed distribution of the NMP solution which carried out equivalent **** uniform mixture of the polyethylene oxide of the polymer produced in the example 1 and molecular weight 100,000 was carried out, and the slurry was produced (dry weight a mixing ratio : a needle-coke (92 % of the weight) polymer and mixture of a polyethylene oxide (8 % of the weight)). This slurry was applied by the doctor blade method on the stainless steel sheet, and the film (electrode layer) was formed by 120 micrometers of dryness thickness. Subsequently, on this film, the NMP solution (10 % of the weight of solid contents) of the polymer produced in the example 1 was applied, and the polymerization body whorl was formed by 8 micrometers of thickness. LiCoO₂ in which the polymerization body whorl which produced this polymerization body whorl in the example 7 to the corks electrode which carried out surface formation was formed. The cell which carried out the laminating of the electrode in the direction which opposes a polymerization body whorl, and was joined by corks (negative electrode) / polymer (solid polymer electrolyte) / LiCoO₂ (positive electrode) was formed. Subsequently, after enclosing a cell with a glass cell with an electrode, the charge-and-discharge machine performed charge and discharge like the example 8. Current density A/cm² of 10micro As a result of performing after [constant-current charge] constant potential (4.2V) charge, and constant-current discharge (2.7V cut-off), the cell voltage after charge was 4.2V, and electric discharge and repeat charge and discharge were possible for it.

[0052]

[Example 10] It reacted like the example 4 except cooling at -5 degrees C and having made the THF

solution of fluoro sulfonyl difluoro ASECHIRUFURUORAIDO react. After the reaction refined like the example 4 and obtained 10.3g of light yellow polymers. The spectrum data of this polymer were in agreement with the thing of the polymer obtained in the example 1. The reduced viscosity of the THF solution of this polymer was 0.89 dl/g (30 degrees C).

[0053]

[Example 11] The column of the diameter of 1.0cm was filled up with ion-exchange-resin Amberlite IR-120B(ORGANO CORP. make)13ml, 200ml of 0.5 convention hydrochloric acids was dipped in this, and 200 moreml water washed. Subsequently, the solution which melted 3.0g of polymers produced in the example 10 in 300ml water was dipped, and 50 moreml water washed. As a result of carrying out the dry rise of the aqueous phase and drying at 50 degrees C, 2.3g (80% of yield) of light brown solid-states was obtained. The spectrum data of this polymer were in agreement with the thing of the polymer obtained in the example 7. When the neutralization titration was performed for this polymer by 1 / 100 convention NaOH, a neutralization equivalent is 6.2m Eq/g, and the titration curve showed that this polymer was strong acid. Moreover, as a result of elemental analysis, the amount of survival of Li was 25 ppm, and the acid type conversion rate was 99.9%.

[0054]

[Effect of the Invention] The polymer of this invention has high ionic conductivity from having an ionicity machine with a high degree of dissociation with high density, and can use it as ion-exchange-resin material, solid-acid-catalyst material, a solid-polymer-electrolyte material, etc. When it uses especially as a solid polymer electrolyte, it is greatly useful on [from a bird clapper] industry in it being possible it not only to have high ionic conductivity, but for there to be no liquid spill and to offer a reliable lightweight cell by excelling in processability, flexibility, a mechanical strength, and the ion transference number, and using this for the ionic migration medium of a solid state battery.

[Translation done.]